

RESIN COMPOSITION

Publication number: JP7292194

Publication date: 1995-11-07

Inventor: SATO KUNIIHIKO; FURUTA MADOKA; ASADA
NAONORI

Applicant: TOAGOSEI CO LTD

Classification:

- international: C08K9/04; C08F2/18; C08F2/44; C08F14/06;
C08F214/06; C08K9/00; C08L27/06; C08F2/18;
C08F14/06; C08F2/12; C08F2/44; C08F14/00;
C08F214/00; C08K9/00; C08L27/00; C08F2/12;
C08F14/00; (IPC1-7): C08F2/18; C08F2/44; C08F14/06;
C08L27/06; C08K9/04

- European:

Application number: JP19940107641 19940422

Priority number(s): JP19940107641 19940422

Report a data error here

Abstract of JP7292194

PURPOSE: To obtain a resin composition comprising a vinyl chloride-based polymer, having transparency suitable as a food packaging material and causing no initial discoloration thereof.

CONSTITUTION: This resin composition which comprises a vinyl chloride-based polymer is obtained by an aqueous suspension polymerization of a vinyl chloride-based monomer in the presence of a hydrotalcite of the formula $M_{2+}^{x-1}M_{3+}^{x-1}(OH)_2A_{n-}^{x-1} \cdot nH_2O$ (M_{2+}^{x-1} is a divalent metal ion; M_{3+}^{x-1} is a trivalent metal ion; A_{n-}^{x-1} is a n-valent anion such as CO_3^{2-} or SO_4^{2-} ; $0 < x < 0.5$; n is a Positive number of 1-4; m is 0 or a positive number of ≤ 0.3) coated with an organic compound selected from higher fatty acids, higher fatty acid salts, organic sulfonic acid metal salts, higher fatty acid amides, higher fatty acid esters and waxes.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-292194

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl. ^s	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	K J E			
C 0 8 K 9/04				
// C 0 8 F 2/18	M B F			
2/44	M C Q			
14/06	M K B			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-107641	(71) 出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月22日	(72) 発明者	佐藤 邦彦 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内
		(72) 発明者	古田 円 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内
		(74) 代理人	弁理士 高畑 正也

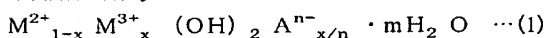
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 食品包装材として好適な透明性と初期着色のない塩化ビニル系重合体からなる樹脂組成物を提供する。

【構成】 下記の一般式(1)で示され、かつ粒子表面を高級脂肪酸類、高級脂肪酸金属塩類、有機スルホン酸金属塩類、高級脂肪酸アミド類、高級脂肪酸エステル類およびワックスから選ばれた有機質物により被覆処理されたハイドロタルサイトの存在下に、塩化ビニル系単量体を水性懸濁重合して得られる塩化ビニル系重合体からなる樹脂組成物。



式中、 M^{2+} は2価金属イオン、 M^{3+} は3価金属イオン、 A^{n-} は CO_3^{2-} または SO_4^{2-} 等の n 価の陰イオン、 x は $0 < x < 0.5$ 、 n は1~4の正数、 m は0または0.3以下の正数を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式(1)で示され、かつ粒子表面を高級脂肪酸類、高級脂肪酸金属塩類、有機スルホン酸金属塩類、高級脂肪酸アミド類、高級脂肪酸エステル類およびワックスから選ばれた有機質物により被覆処理されたハイドロタルサイトの存在下に、塩化ビニル系単量体を水性懸濁重合して得られる塩化ビニル系重合体からなることを特徴とする樹脂組成物。

$$M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2 A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O \cdots (1)$$
但し、(1)式において、 M^{2+} は2価金属イオン、 M^{3+} は3価金属イオン、 A^{n-} は CO_3^{2-} または SO_4^{2-} 等の n 価の陰イオン、 x は $0 < x < 0.5$ 、 n は1~4の正数を、 m は0または0.3以下の正数を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた透明性を有し、かつ着色劣化が抑制された塩化ビニル系重合体からなり、とくに食品包装用として好適な樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、塩化ビニル単量体を懸濁重合させて塩化ビニル重合体を製造する際に、ハイドロタルサイトを添加することが知られている。例えば、特開昭61-207号公報には懸濁安定剤として、また特開平5-170806号には亜鉛溶出の抑制剤等としてハイドロタルサイトを添加する塩化ビニル系樹脂の製造技術が開示されている。

【0003】また、食品包装用塩化ビニル系樹脂組成物にハイドロタルサイトが添加されている例としては、特開平3-41142号公報に透明性を改善するために特定量のハイドロタルサイト化合物をポリ塩化ビニル系樹脂に他成分と共に含有させた樹脂組成が示されており、ハイドロタルサイト化合物としては表面をステアリン酸などの高級脂肪酸類、オレイン酸アルカリ金属塩などの高級脂肪酸金属塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩などの有機スルホン酸金属塩類、高級脂肪酸アミド類、高級脂肪酸エステル類またはワックスなどで被覆したものも使用できると記載されている。特開平4-359946号公報には、塩素含有樹脂に他成分と共に結晶水が0.3以下の合成ハイドロタルサイト化合物を添加して高温での押出成形加工時における着色劣化及び目ヤニ、プレートアウトなどの発生を防止するとともに、透明性を改善した食品包装用樹脂組成物が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、ハイドロタルサイトの結晶水は185~230℃以上で焼成することにより結晶中から脱離するが、このようにして焼成したハイドロタルサイトは水に接触したり吸湿すると結晶水が容易に結晶中に再び取り込まれることが知られてい

る。このため、水を媒体とする塩化ビニル単量体の懸濁重合過程でハイドロタルサイト焼成物を添加しても透明性や着色劣化を改善することは不可能と考えられており、食品包装用を目的とする従来の塩化ビニル系樹脂組成物はいずれもポリ塩化ビニル樹脂にハイドロタルサイトを添加することにより製造されている。しかし、塩化ビニル単量体を水性懸濁重合の段階でハイドロタルサイトが安定して添加することができれば、透明性に優れた食品包装用として好適な樹脂組成物を工業的に得る方法として極めて有用性が高い技術となる。

【0005】本発明者らは、上記の点に着目して鋭意研究を重ねたところ、特定のハイドロタルサイト粒子に高級脂肪酸を含む有機質物で表面被覆を施し、このハイドロタルサイトの存在下に塩化ビニル単量体を水性懸濁重合させて得られる塩化ビニル重合体は特に食品包装用として好適な透明性を保有することを確認した。

【0006】本発明は、かかる知見に基づいて完成されたもので、その目的は食品包装材として好適な透明性を備え、初期着色の少ない塩化ビニル系の樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明による樹脂組成物は、下記的一般式(1)で示され、かつ粒子表面を高級脂肪酸類、高級脂肪酸金属塩類、有機スルホン酸金属塩類、高級脂肪酸アミド類、高級脂肪酸エステル類およびワックスから選ばれた有機質物により被覆処理されたハイドロタルサイトの存在下に、塩化ビニル系単量体を水性懸濁重合して得られる塩化ビニル系重合体からなることを構成上の特徴とする。
$$M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2 A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O \cdots (1)$$
但し、(1)式において、 M^{2+} は2価金属イオン、 M^{3+} は3価金属イオン、 A^{n-} は CO_3^{2-} または SO_4^{2-} 等の n 価の陰イオン、 x は $0 < x < 0.5$ 、 n は1~4の正数、 m は0または0.3以下の正数を示す。

【0008】本発明に用いられるハイドロタルサイトは上記の一般式(1)で示されるものであるが、 M^{2+} の2価金属はMgまたはZn、 M^{3+} の3価金属はAlの組成が一般的である。しかし、結晶水 m は0または0.3以下の範囲にあることが重要で、 m が0.3を越える場合には得られる樹脂組成物の透明性が損なわれ、初期着色が著しく発現するようになる。ハイドロタルサイトは平均粒子径が0.01~1μmの範囲にある微粉であることが好ましく、この範囲中でも可及的に平均粒子径が小さい方が光散乱が起こり難く、透明性の付与に有利となる。

【0009】一般式(1)の組成をもつハイドロタルサイト粒子は、予め表面に高級脂肪酸類、高級脂肪酸金属塩類、有機スルホン酸金属塩類、高級脂肪酸アミド類、高級脂肪酸エステル類およびワックスから選ばれた有機質物が被覆処理される。高級脂肪酸類としてはステアリン

酸、高級脂肪酸金属塩類としてはオレイン酸アルカリ金属塩、有機スルホン酸金属塩類としてはドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩などを挙げることができ、それぞれ好適に用いられる。ハイドロタルサイトの表面処理量は、ハイドロタルサイト100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは1~5重量部の範囲である。このような結晶水mが0~0.3で有機質物により表面処理が施されたハイドロタルサイト粉末は、例えば協和化学工業(株)製の“アルカマイザー2”、“アルカマイザー4-2”、“アルカマイザー7-2”、“DHT4A-2”等の市販品があり、これらを使用することもできる。

【0010】上記のハイドロタルサイトは、塩化ビニル系単量体を水性懸濁重合させる重合系に添加される。重合する塩化ビニル系単量体は、塩化ビニル単量体単独または該単量体を主成分とする単量体混合物である。塩化ビニル単量体と併用し得る単量体としては、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル単量体、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレート等のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、グリジシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニル、セチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルが挙げられ、これらは全単量体の30重量%以下の範囲で配合される。

【0011】重合系に加えるハイドロタルサイトの好ましい添加時期は、重合転換率が20%に達する以前の段階、特に好ましくは重合開始前に添加することである。その添加量は、塩化ビニル系単量体の仕込み重量に対して10~1000ppm、好ましくは20~500ppm、より好ましくは40~500ppmの範囲に設定する。1000ppmを越えるハイドロタルサイトの使用は、得られる塩化ビニル系重合体組成物の透明性を損ねる原因となり、一方、10ppm未満であると得られる塩化ビニル系重合体組成物の初期着色が発現する。

【0012】水性懸濁重合は常法によって行われる。重合条件は、通常、塩化ビニル系単量体と水媒体の比率は単量体100重量部に対して水80~300重量部であり、重合温度は35~70℃が適当である。重合にあたっては懸濁安定剤、重合開始剤などが添加される。

【0013】好ましい懸濁安定剤としては、ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルメチルセルロース等が挙げられ、これらは単独または2種以上を組み合わせ使用される。懸濁安定剤の好ましい使用量は、塩化ビニル系単量体の仕込み重量に対して300~5000ppm、好ましくは400~3500ppm、より好ましくは500~2000ppmの範囲である。懸濁安定剤の使用量が300ppm未満であると重合が不安定になり易く、5000ppmを越え

ると得られる重合体粒子が細くなり過ぎる。

【0014】重合開始剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、クミルパーオキシネオデカネートおよびt-ブチルパーオキシピバレート等が使用できる。

【0015】懸濁重合によって得られる塩化ビニル系重合体は、性状として平均粒径が100~150μmの範囲にあることが好ましく、重合度に関しては700~1,500であることが好ましい。

【0016】上記の本発明による塩化ビニル系重合体からなる樹脂組成物を食品包装材とする場合には、次のようにして形成される。まず、塩化ビニル重合体に、無毒性のカルシウム-亜鉛系熱安定剤のほか、例えば炭素数6~10の脂肪族のアルコールとアジピン酸とのエステルからなる可塑剤、比較的多量のエポキシ化大豆油、ノニオン系界面活性剤のような防曇剤、例えば高級脂肪酸系ワックスなどの滑剤を添加して配合組成物を調製する。その他の安定化助剤および添加助剤として、例えばステアロイルベンゾイルメタン、パルミトイルベンゾイルメタンのようなβ-ジケトン化合物を添加することもできる。これら成分の好ましい配合割合は、塩化ビニル系重合体の100重量部に対し、熱安定剤は0.05~5重量部、可塑剤は20~80重量部、その他の添加剤は熱安定性、加工性または透明性のより一層の改善を目的として適宜の量比で使用される。

【0017】ついで、これらの配合組成物は、例えばヘンシェルミキサーのような加熱ジャケットを装備した高速ミキサーを用い、100~150℃程度の温度で5~40分混合する操作によって樹脂組成物を得、最終的に押出成形法、カレンダー成形法などの成形手段を適用して所望の食品用包装材を形成する。

【0018】

【作用】本発明で適用する一般式： $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2 A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ (但し、式中、 M^{2+} は2価金属イオン、 M^{3+} は3価金属イオン、 A^{n-} は CO_3^{2-} または SO_4^{2-} 等のn価の陰イオン、xは $0 < x < 0.5$ 、nは1~4の正数、mは0または0.3以下の正数)で示され、かつ粒子表面を高級脂肪酸類、高級脂肪酸金属塩類、有機スルホン酸金属塩類、高級脂肪酸アミド類、高級脂肪酸エステル類およびワックスから選ばれた有機質物により被覆処理されたハイドロタルサイトは、水中で極めて安定であり、塩化ビニル系単量体を水性懸濁重合する過程で添加しても結晶水が再吸着されて透明性を損ねたり初期着色を招く現象が効果的に抑制される。この安定化の作用がハイドロタルサイト本来の透明性付与機能と相俟って、従来不可能視されていた塩化ビニル系単量体の水性懸濁重合系への添加によって優れた透明性と着色劣化のない樹脂組成物として得ることが可能とな

る。

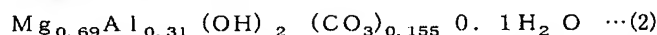
【0019】したがって、本発明によれば塩化ビニル系重合体からなり、優れた透明性と初期着色のない食品包装用として好適な樹脂組成物を提供することができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。なお、樹脂組成物の評価は食品包装材として評価しているが、本発明の用途はこれに限定されるものではない。

【0021】実施例1

(1)塩化ビニル重合体の調製；内容積5リットルのオートクレーブに脱イオン水2700g、合成ハイドロタルサイト1.0g（塩化ビニル単量体に対し500ppm）、



【0023】オートクレーブ内の空気を真空ポンプで除去した後、塩化ビニルモノマー2000gを挿入し、撹拌下57℃で重合を開始した。重合開始後8時間で、オートクレーブの内圧力が2kg/cm²減少したので重合反応を停止した。ついで、未反応モノマーを排出し、重合体のスラリーを脱水乾燥して塩化ビニル重合体1650gを得た。

【0024】(2)食品包装材としての評価

得られた塩化ビニル重合体1500gを用い、表1に示す配合組成物を作成した。配合組成物を加熱したヘンシ

ケン化度が78～82モル%で4%水溶液の20℃における粘度が37～45cpsのポリビニルアルコール0.4g、ケン化度が76～80モル%で4%水溶液の20℃における粘度が11～15cpsのポリビニルアルコール1.4g、クミルパーオキシネオデカノエート0.2g、ジ（2-エトキシエチル）パーオキシジカーボネート0.5gを仕込んだ。

【0022】合成ハイドロタルサイトとしては、下記の化学式(2)に示す組成を有し、粒子表面にハイドロタルサイト100重量部に対し2重量部の処理量でステアリン酸を被覆処理した平均粒子径0.6μmの微粉末を用いた。

エルミキサー中に投入し、温度110℃になるまで十分に混合してドライブレンドを行った。混合物をラボプラストミル〔東洋精機製作所製、単軸押出機D20-25〕により、次の条件で押出成形した。

スクリュウ：直径20mm、長さ500mm

ダイス：Tダイ（幅150mm、厚さ0.1mm）

温度：C1/C2/C3 / ダイス=170/175/180/19

【0025】

【表1】

配合成分	配合割合（重量部）
ポリ塩化ビニル	100
アジピン酸ジイソノニル	40
エポキシ化大豆油	10
ステアリン酸	0.5
ポリグリセリンオレート	1.0
ソルビタンモノラウレート	2.0
オレイン酸カルシウム	0.1
イソデカン酸カルシウム	0.1
安息香酸カルシウム	0.05
リシノレイン酸亜鉛	0.05
トリスノニルフェニルホスファイト	0.6

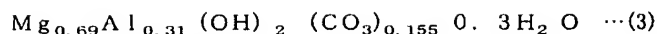
【0026】成形されたシートについて、透明性及び初期着色性を評価した。透明性は、巻芯に25mmの厚さシートに巻き、透明で巻芯がよく見えるものを「極めて良好」、若干巻芯が霞んで見えるときを「良好」、巻芯が霞んで見えないときを「非常に悪い」とする基準で判定した。また、初期着色性はシートから試験片を裁断し、これを金型上に30枚重ねてプレス成形機により170℃、100kg/cm²、5分間の条件でプレス成形し、得られた厚さ3mmののプレス板を用いて初期着色の度合を判定した。その結果を、表2に示した。

【0027】実施例2

合成ハイドロタルサイトの添加量を2.0g（塩化ビニル単量体に対し1000ppm）に変え、その他は実施例1と同一条件で塩化ビニル重合体1640gを得た。この塩化ビニル重合体につき、実施例1と同様にして透明性及び初期着色性を評価した。その結果を表2に併載した。

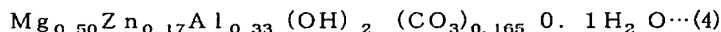
【0028】実施例3

合成ハイドロタルサイトとして、下記の化学式(3)に示す組成を有し、粒子表面にハイドロタルサイト100重量部に対し2重量部の処理量でステアリン酸を被覆処理した平均粒子径0.6μmの微粉末を用いた。



【0029】その他は実施例1と同一条件で塩化ビニル重合体1640gを得、実施例1と同様にして透明性および初期着色性を評価した。その結果を表2に併載した。

【0030】実施例4



【0031】その他は実施例1と同一条件で塩化ビニル重合体1645gを作製し、実施例1と同様にして透明性および初期着色性を評価した。結果を表2に併載した。

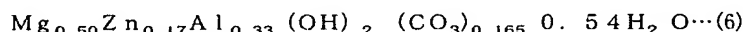
【0032】比較例1

合成ハイドロタルサイトを添加せず、その他は実施例1と同一条件で塩化ビニル重合体1630gを作製し、実



【0034】その他は実施例1と同一条件で塩化ビニル重合体1635gを作製し、実施例1と同様にして透明性および初期着色性を評価した。結果を表2に併載した。

【0035】比較例3



【0036】その他は実施例1と同一条件で塩化ビニル重合体1630gを作製し、実施例1と同様にして透明性および初期着色性を評価した。得られた結果を表2に併載した。

【0037】比較例4

ステアリン酸を被覆処理したハイドロタルサイトの平均粒子径が0.4μmの微粉末を用いたほかは、比較例2と同様にして塩化ビニル重合体を作製した。得られた塩化ビニル重合体につき実施例1と同様にして透明性および初期着色性を評価した。その結果を表2に併載した。

【0038】比較例5

比較例1と同様にハイドロタルサイトを添加することなく重合して得た重合体のスラリーを脱水乾燥したのち、実施例1と同一条件でステアリン酸を被覆処理したハイドロタルサイトを実施例1と同等量添加した。得られた塩化ビニル重合体につき実施例1と同様にして透明性および初期着色性を評価した。その結果を表2に併載した。

【0039】

【表2】

合成ハイドロタルサイトとして、下記の化学式(4)に示す組成を有し、粒子表面にハイドロタルサイト100重量部に対し2重量部の処理量でステアリン酸を被覆処理した平均粒子径0.6μmの微粉末を用いた。

実施例1と同様にして透明性および初期着色性を評価した。その結果を表2に併載した。

【0033】比較例2

合成ハイドロタルサイトとして、下記の化学式(5)に示す組成を有し、粒子表面にハイドロタルサイト100重量部に対し2重量部の処理量でステアリン酸を被覆処理した平均粒子径0.6μmの微粉末を用いた。

合成ハイドロタルサイトとして、下記の化学式(6)に示す組成を有し、粒子表面にハイドロタルサイト100重量部に対し2重量部の処理量でステアリン酸を被覆処理した平均粒子径0.6μmの微粉末を用いた。

例No.	透明性	初期着色性
実施例1	極めて良好	無着色
実施例2	良好	無着色
実施例3	極めて良好	無着色
実施例4	極めて良好	無着色
比較例1	極めて良好	黄色
比較例2	非常に悪い	黄褐色
比較例3	非常に悪い	黄褐色
比較例4	良好	黄褐色
比較例5	極めて良好	薄黄色

【0040】表2の結果から、実施例の塩化ビニル樹脂組成物はいずれも優れた透明性を有し、初期着色が認められなかったが、実施例2は合成ハイドロタルサイトの添加量が多いため若干透明性が減退する結果を示した。これに対し、合成ハイドロタルサイトを添加しない比較例1は透明性は良好であるが初期着色を呈し、結晶水mが0.3を越える比較例2～4では透明性または初期着色性が劣化する。また塩化ビニル重合体にステアリン酸を被覆処理したハイドロタルサイトを配合した比較例5では、透明性が確保できなかった。

【0041】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば高級脂肪酸を含む有機質物を被覆した特定組成のハイドロタルサイト微粉末を塩化ビニル系単量体の水性懸濁重合過程で重合系に添加して得られる塩化ビニル系重合体からな

り、優れた透明性と初期着色のない樹脂組成物を提供することができる。したがって、これを所望の形状に成形

することにより高品質の食品包装材を生産することが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 浅田 直則

愛知県名古屋市長区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内